

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-245838

(43)Date of publication of application : 19.09.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 08-068950

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 01.03.1996

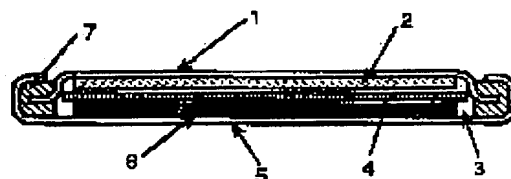
(72)Inventor : HAYASHI KATSUYA
TOBISHIMA SHINICHI
YAMAKI JUNICHI

(54) SECONDARY BATTERY HAVING NONAQUEOUS SOLVENT ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery with high energy density, capable of performing high rate discharge and quick charge, with long charge/ discharge life, and low price.

SOLUTION: In a secondary battery having a negative electrode 1 capable of charging/discharging lithium ions, a positive electrode 6 capable of performing reversible electrochemical reaction with lithium ions, and an electrolyte 3 prepared by dissolving an ion dissociative lithium salt in a nonaqueous solvent, as the nonaqueous solvent of the electrolyte 3, a mixed solvent containing an acetate as indicated by the constitutional formula:
 $\text{CH}_3\text{-COO-R}$, (-R is a substitution group having three or less carbon atoms) is used. A mixture of dimethyl carbonate or dimethyl carbonate and ethylene carbonate is preferably used as the mixed solvent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.11.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-245838

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	C
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-68950

(22)出願日 平成8年(1996)3月1日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 林 克也

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 鹿島 真一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(72)発明者 山本 準一

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 非水溶媒電解液を有する二次電池

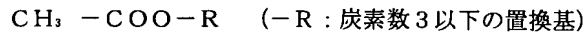
(57)【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、大電流放電・急速充電が可能であり、充放電寿命が長く、しかも安価なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを充放電可能な負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極、及び非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を有する二次電池において、前記電解液の非水溶媒として、構造式： $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{R}$ （ $-\text{R}$ ：炭素数3以下の置換基）に示す酢酸エステルを含む混合溶媒を用いる二次電池。混合溶媒に、ジメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合したものを用いるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを充放電可能な負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極、及び非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を有する二次電池において、前記電解液の非水溶媒として、下記構造式に示す酢酸エステルを含む混合溶媒を用いることを特徴とする二次電池。



【請求項2】 混合溶媒に、ジメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合したものを用いる請求項1記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【請求項3】 酢酸エステルの体積混合率が20～80体積％である請求項2記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【請求項4】 ジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒において、ジメチルカーボネートの体積混合率が30～70体積％である請求項3記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【請求項5】 上記負極として、金属リチウムあるいはリチウム金属合金を負極活物質に用いたことを特徴とする請求項4記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【請求項6】 上記正極活物質として Li 、 Mn_2O_7 、 M 、 O 、($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Pb 、 Sb 、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.7$)あるいは Mn_2O_7 を主体とする複合酸化物を用いたことを特徴とする請求項5記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【請求項7】 正極活物質として Li 、 Mn_2O_7 、 Co 、 O 、($0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.7$)を用いたことを特徴とする請求項6記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【請求項8】 上記電解液用のリチウム塩として LiPF_6 、 LiBF_4 、あるいは LiClO_4 を0.5～2.0mol/リットルの濃度で用いたことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【請求項9】 上記酢酸エステルとして酢酸メチルを用いることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の非水溶媒電解液を有する二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特に、高電圧、高エネルギー密度で、充放電容量が大きい非水溶媒電解液を有する二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器の小型軽量化が進み、その電源として(1)高電圧、高エネルギー密度で、更にその使用用途から(2)大電流放電急速充電可能で、

(3)充放電寿命が長く、(4)安価な二次電池が要求

されている。このような要求に応える電池として、リチウムイオンを充放電可能な負極とリチウムイオンを充放電可能な正極を有する高性能二次電池、つまりリチウム二次電池の開発が期待されている。現在市販されている二次電池であるニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、鉛蓄電池は、急速充電できるという特徴を有しているが、その電池電圧、エネルギー密度は低く、現在求められている要求に応えられない。これに対して、負極材料として、リチウムイオンをドーピングしたカーボンの層間化合物あるいは、黒鉛層間化合物を用いたいわゆるリチウムイオン電池は、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、鉛蓄電池と比較して高電圧、高エネルギー密度を有している。しかし、このリチウムイオン電池には、以下に述べる4つの解決すべき問題点がある。(問題点1) 負極に金属リチウムを用いたリチウム二次電池と比較して、電圧、エネルギー密度の両面で劣っている。(問題点2) 負極におけるリチウムイオンの拡散が遅いため大電流放電急速充電することができない。(問題点3) 電圧、エネルギー密度を高めるために負極を金属リチウムに変えただけでは、特に負極における充放電効率が低いため充放電サイクル寿命が短くなり、各材料の最適化が必要である。更に、(問題点4) リチウムイオン電池の製造には特殊な行程が含まれ、そのために大容量の電池を製造する場合、そのコストは非常に高いものになってしまう。

【0003】 リチウム電池には、電解液の溶媒として非水溶媒が用いられるが、この非水溶媒としては、従来より高誘電率で比較的安定であることからプロピレンカーボネート(PC)等の環状エステルが用いられる。しかし、このプロピレンカーボネートを単独溶媒電解液として用いた場合、導電率が比較的低いために、負極特性や低温特性が著しく劣り、また、リチウムの充放電効率も低くなる。そのため、プロピレンカーボネートは、単独溶媒電解液として用いられることは少なく、1,2-ジメトキシエタン(DME)やジエチルカーボネート(DEC)等の低粘度溶媒と混合された電解液として用いられている。しかし、1,2-ジメトキシエタンを用いた電解液は、1,2-ジメトキシエタンの耐酸化性が高くないために、リチウム電池を充電状態で保存した場合の容量劣化や高温下でのサイクル劣化が大きくなるという問題があり、ジエチルカーボネート(DEC)を用いた電解液は、低温時の導電率があまり高くなく、そのため、低温時の放電特性が悪いという問題があった。このような問題に対して、電解液としてエチルメチルカーボネート(EMC)を用いることが提案されているが、依然不十分である。酢酸エステルは、一般に低融点、低粘度な溶媒であり、その電解液は、広い温度において高いリチウムイオン導電性を示す。酸化電位が比較的高いため、電池の充電時の電圧では、溶媒の分解はほとんど無いと考えられるが、リチウム金属との反応性があり、そ

のためリチウム金属負極の充放電効率が低く、電池のサイクル寿命が短いものとなる。このような理由のためリチウム金属をそのまま負極には用いることが困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、リチウムイオン導電率に優れる酢酸エステルを用いた電解液を、最適な混合溶媒、最適組成をもって、導電率が高く温度特性や負荷特性も良好な非水溶媒電解液を用い、正極、負極との最適な組合せをもって、エネルギー密度が

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は二次電池に関する発明であって、リチウムイオンを充放電可能な負極と、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極、及び非水溶媒にイオン解離性のリチウム塩を溶解した電解液を有する二次電池において、前記電解液の非水溶媒として、下記構造式に示す酢酸エステルを含む混合溶媒を用いることを特徴とする。

$\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{R}$ (—R: 炭素数3以下の置換基)

【0006】本発明者らは、上記の目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、非水溶媒電解液に使用する非水溶媒として酢酸エステルに、ジメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒と混合することが有効であったことを見出し、この発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、高い充電終止電圧を必要とする正極活物質を正極に用い、負極材料にリチウムイオンを充放電可能なもの、特に金属リチウムあるいはリチウム金属合金を用いた非水溶媒電解液を有する二次電池において、非水溶媒電解液の溶媒として、酢酸エステルにジメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒と混合した電解液を使用することによって大電流放電、急速充電を可能とする非水溶媒電解液を有する二次電池を提供することができる。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明は、その電解液の非水溶媒として、酢酸エステルを含むことを特徴としているが、ここで、この非水溶媒と混合する溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等の鎖状カーボネートをはじめ、各種エステル、エーテルを用いることができる。中でも、ジメチルカーボネートと混合することが優れており、更に、ジメチルカーボネートとエ

チレンカーボネート混合溶媒と混合した場合には、その特性がより高くなる。電解液を構成する各溶媒の混合割合としては、酢酸エステルと混合するジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの体積比が20:80~80:20とすることが好ましい。また、混合するジメチルカーボネートとエチレンカーボネートにおいて、その体積混合比が30:70~70:30とすることが好ましい。また、酢酸エステルとして酢酸メチルを用いると、電池の充放電サイクル中に鎖状エステル間のエステル交換が生じても、酢酸メチル及びジメチルカーボネートの置換基がすべてメチル基なので、ジエチルカーボネート等の充放電効率を下げる溶媒の生成を防ぐことができる。前記エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合分においてはエチレンカーボネートが30容量%未満、又は70%を越えると、ジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの分子数の差が大きくなり、サイクル特性を向上する溶媒・溶媒相互作用、溶媒・溶質作用が崩れる可能性がある。このため二次電池のサイクル寿命を悪化させる恐れがある。

【0008】更に、電解液の電解質としては特に限定はなく、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム塩を、単独又は2種以上混合して用いることができる。このうち特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 を用いることが好ましい。

【0009】正極としては、リチウムイオンと可逆的な電気化学反応可能な正極であれば、特に制限されないが、高エネルギー密度を可能とするため、本発明においては3.5V以上の充電終止電圧を必要とする正極活物質、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の酸化物、及びこれらに他の元素を添加したもの、また、その組成比を改良した物、更に、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等の硫酸塩等を用いることができる。このうち特に Li 、 $\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Pb 、 Sb 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 2 、 $0 < y \leq 0.7$)を主体とする複合酸化物あるいは Mn_2O_4 を主体とする複合酸化物を用いることが好ましい。

【0010】リチウムイオンを充放電可能な負極材料としては、1)リチウム金属負極、2)リチウムイオンを充電及び放電可能なリチウム合金負極、例えば、 Li と Al を主体とするリチウム合金、 Li と Cd 、 In 、 Pb 、 Bi 等とのリチウム合金、3)リチウムイオンを充放電可能な負極活物質保持体を主体とする負極、例えば、種々の炭素材料、 Nb_2O_5 、 WO_2 、 Fe_2O_3 等の金属酸化物、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の高分子化合物、 $\text{Li}_{2.5}\text{Co}_{0.5}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}$

N、 $\text{Li}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{N}$ 、 Li_3FeN_2 、 Li_7MnN 、等の窒化物等を用いることができる。

【0011】本発明の非水溶媒電解液を有する二次電池においては、次のような特徴を有する。すなわち正極活物質として $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Pb 、 Sb 、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.7$) 及び Mn_2O_4 を主体とする複合酸化物を用いた電池は安価でサイクル寿命が長いという特徴を有している。また正極活物質として $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Pb 、 Sb 、 $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.7$) を主体とする複合酸化物を用いた電池は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.2$) の Mn を一部遷移金属に置換することにより特に結晶構造が安定し充放電寿命が長くなっている。また正極活物質として Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1.2$) を主体とする複合酸化物を用いた電池は、電圧が高く、エネルギー密度が大きいという特徴を有している。また正極活物質として Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 1.2$) を主体とする複合酸化物を用いた電池は、充放電容量が大きく、エネルギー密度が大きいという特徴を有している。また正極活物質として $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ を主体とする複合硫酸塩を用いた電池は安価で軽いという特徴を有している。

【0012】以上述べたように、正極にこれらの充電終止電圧として3.5V以上が必要な正極活物質を正極に用いることにより、高電圧、高エネルギー密度が得られ、またそのリチウムイオンのインターカレーション、デインターカレーションの拡散が速いために大電流放電急速充電に適している。負極には、特に金属リチウムあるいはリチウム金属合金を用いることによって、高エネルギー密度を有することができ、リチウムイオンのインターカレーション、デインターカレーションの必要がないためにリチウムイオンの拡散の問題が生じず、そのために大電流放電急速充電に適しており、負極を作製するのに特別な行程も必要ないためにコストが低くできる。電解液は、低融点、低粘度な溶媒である酢酸エステルを用いることによって、電解液は、広い温度において高い導電性を示し、それ故、高負荷特性、低温特性に優れる。更に、ジメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒を混合することにより、その電池のサイクル特性を十分に向上させることが可能となる。

【0013】

【実施例】以下に実施例及び比較例を用いて、本発明を更に具体的に説明し、かつその効果を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0014】実施例1～7及び比較例1

図1は本発明による非水溶媒電解液を有する二次電池の断面図である。図1において、1はステンレス製の負極

ケースである。2は負極であり、ここでは、所定の厚さのリチウム箔を直径16mmに打ち抜いたものを1に圧着したものである。3は非水溶媒を用いた電解液であり、酢酸エステルである酢酸メチル(MA)、又はMAを他の溶媒と混合し様々の組成とした混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 を1mol/リットル溶解したものである。4はポリプロピレン又はポリエチレンの多孔質フィルムからなるセパレータである。5はステンレス製正極ケースである。6は $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ を用いて構成された正極である。これは、上記正極活物質を、導電剤、結着剤と混合しスラリーとしたものをA1箔上に所定の厚さに塗布し、乾燥させた後にそれを直径14mmの電極部分を持つ直径16mmの大きさに切り出したものである。7はガスケットであり負極ケース1と正極ケース5との間の電気的絶縁を保つと同時に、負極ケース開口縁が内側に折り曲げられ、かしめられることによって、電池内容物を密閉、封止している。以上のように作製した実施例1～7及び比較例1のコイン型電池について、電池特性を評価するために20℃で充電終止電圧を4.3V、放電終止電圧を3.3Vとして、充電電流密度1mA/cm²、放電電流密度3mA/cm²でサイクル試験を行った。

【0015】以上の結果を図2～図4に示した。図2～図4における縦軸は放電容量/mAh、横軸はサイクル数を示す。図2において、各溶媒の混合を“/”で、その体積%を()内の比で表すと、(b) DMC/MA (20:80)、(c) DMC/MA (50:50)、(d) DMC/MA (80:20)となる。これらの電解液を用いた場合、ジメチルカーボネートと混合することにより(a)に示したMAの単独溶媒電解液では見られなかった放電容量の安定領域が存在し、その容量保持性も改善される。

【0016】例えば、DMCとECの50:50の体積比の混合溶媒を{DMC/EC (50:50)}と表すと、図3で用いた電解液は、上記表記法を用いて、(e) {DMC/EC (50:50)}/MA (20:80)、(f) {DMC/EC (50:50)}/MA (50:50)、(g) {DMC/EC (50:50)}/MA (80:20)と表される。これらの電解液を用いるとそのサイクル特性は、図2に示した場合よりも更に高くなる。図4で用いた電解液は、DMCとECの体積比を変えた電解液を用いた場合である。同様にして(h) {DMC/EC (70:30)}/MA (50:50)、(i) {DMC/EC (30:70)}/MA (50:50)と表される。これらの電解液を用いるとそのサイクル特性は、図2に示した場合と大きな差はなく、同様に高いサイクル特性が得られる。この結果より酢酸メチルを、ジメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートとエチレンカーボネートの混合溶媒と混合した電解液を使用した本発明の電池は、サイクル特性

に優れていることが明らかである。また、上記電解液用のリチウム塩を LiPF_6 から LiBF_4 あるいは LiClO_4 に変えても、その濃度を $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ ／リットルとしてもほぼ同様の結果が得られた。また、上記電解液で、酢酸メチルを、他の酢酸エステルである、酢酸エチル、酢酸 n -プロピル、酢酸 i so-プロピルに変えても、ほぼ同様の結果が得られた。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、非水溶媒電解液を有する二次電池において電解液の導電率が非常に高くなり、温度特性、負荷特性も良好であり、更に耐酸化還元性にも優れたものとなる。これにより、エネルギー密度が高く、大電流放電急速充電が可能であり、充放電寿命が長く、しかも安価な非水溶媒電解液を*

*有する二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電池の断面図である。

【図2】本発明（b～d）及び比較例（a）の各電池の放電容量とサイクルの関係を示す図である。

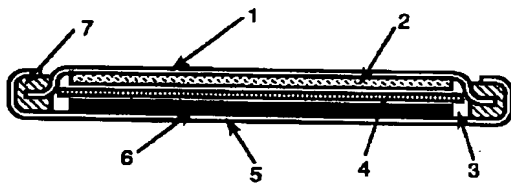
【図3】本発明の電池の放電容量とサイクル数の関係を示す図である。

【図4】本発明の電池における放電容量とサイクル数の関係を示す図である。

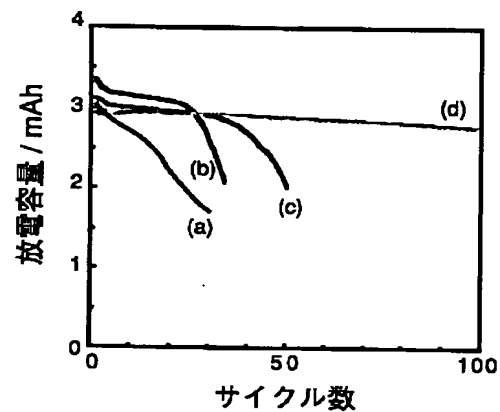
【符号の説明】

1：ステンレス製の負極ケース、2：負極、3：非水溶媒を用いた電解液、4：セパレータ、5：ステンレス製正極ケース、6：正極、7：ガスケット

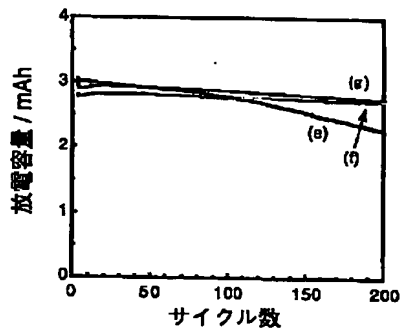
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

